

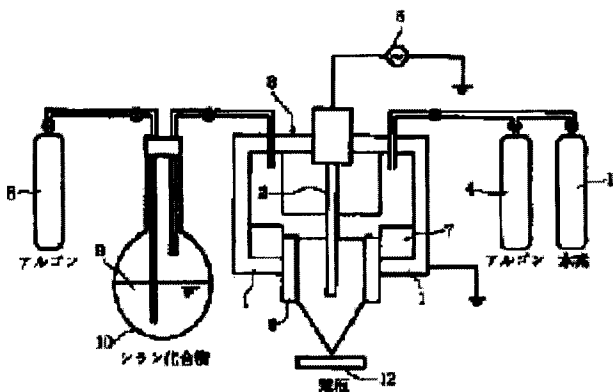
PRODUCTION OF THIN SILICA FILM**Publication number:** JP6330326**Publication date:** 1994-11-29**Inventor:** KOINUMA HIDEOMI; MOTOMIYA TATSUHIKO;
HAYASHIDA AKIRA**Applicant:** SHINETSU CHEMICAL CO**Classification:****- International:** C23C16/40; C23C16/50; C23C16/513; H01L21/316;
C23C16/40; C23C16/50; H01L21/02; (IPC1-7):
C23C16/50; C23C16/40; H01L21/316**- European:** C23C16/40B2; C23C16/513**Application number:** JP19930339522 19931203**Priority number(s):** JP19930339522 19931203; JP19930092205 19930326**Also published as:**

EP0617142 (A1)

Report a data error here

Abstract of JP6330326

PURPOSE: To enable deposition on a substrate in the air and deposition at a relatively low temp. and to make it possible to select the substrate among various substrates. **CONSTITUTION:** A gaseous silane compd. represented by the general formula $R_{<1>n}Si(OR_{<2>})_{4-n}$ [wherein $R_{<1>}$ is H, lower alkyl or lower alkoxy, $R_{<2>}$ is lower alkyl and (n) is an integer of 0-4] is fed into beam plasma generated by glow discharge under atmospheric pressure with inert gas as main gas and a thin silica film is deposited on a substrate.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-330326

(43) 公開日 平成6年(1994)11月29日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 2 3 C 16/50

16/40

H 0 1 L 21/316

X 7352-4M

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-339522

(22) 出願日 平成5年(1993)12月3日

(31) 優先権主張番号 特願平5-92205

(32) 優先日 平5(1993)3月26日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 鯉沼 秀臣

東京都杉並区荻窪4-17-6

(72) 発明者 本宮 達彦

東京都千代田区内神田1-5-13 信越フイルム株式会社内

(72) 発明者 林田 章

神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号

信越化学工業株式会社コーポレートリサーチセンター内

(74) 代理人 弁理士 小島 隆司

(54) 【発明の名称】 シリカ薄膜の製造方法

(57) 【要約】

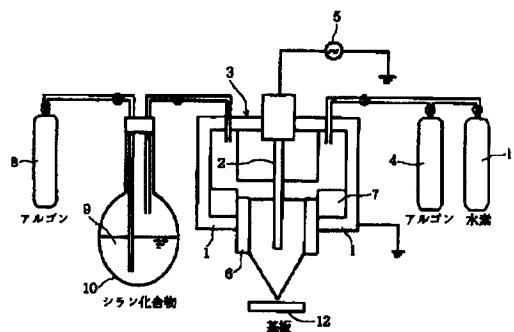
【構成】 不活性ガスをメインガスとして発生させた大気圧グロー放電ビームプラズマに下記一般式 (1)

$R^1_n Si (OR^2)_4-n$

… (1)

(但し、 R^1 は水素原子、低級アルキル基又は低級アルコキシ基、 R^2 は低級アルキル基を示し、 n は0~4の整数を示す。) で示されるシラン化合物をガス状で供給して、基体上にシリカ薄膜を堆積する。

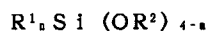
【効果】 本発明による大気圧グロー放電ビームプラズマを用いたシリカ薄膜の製造方法は、大気中で基体上に堆積することが可能であり、また、比較的低温で堆積が可能であるため、種々広範な基体を選択することができる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 不活性ガスをメインガスとして発生させ*



(但し、 R^1 は水素原子、低級アルキル基又は低級アルコキシ基、 R^2 は低級アルキル基を示し、 n は0～4の整数を示す。)で示されるシラン化合物をガス状で供給して、基体上にシリカ薄膜を堆積することを特徴とするシリカ薄膜の製造方法。

【請求項2】 上記基体が基体がプラスチックフィルムであり、かつ上記シリカ薄膜の厚さが0.01～1 μ mである請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 上記シラン化合物と共に水素ガスを同時に供給するようにした請求項1又は2記載の製造方法。

【請求項4】 上記水素ガスの供給量を上記シラン化合物の蒸気量に対して10～20倍の容量とした請求項3記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

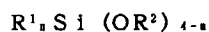
【産業上の利用分野】本発明は、種々の基体上に均質かつ高品質なシリカ薄膜を所望の厚さに簡便にしかも大気中において短時間で堆積する方法に関する。

【0002】

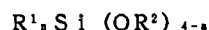
【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】シリカ薄膜は、LSI分野において、絶縁膜やパッシベーション膜として有効であるばかりでなく、種々の基体に耐摩耗性、耐衝撃性、耐食性、耐熱性を付与するのに有効であり、また裝飾用途などにも用いられている。

【0003】このようなシリカ薄膜を得る方法としては、シリカ粉末を溶解後、成形、冷却する旧来の方法から、近年は化学蒸着法、ゾルーゲル法などの新しい方法が開発され、目覚ましい発展を遂げている。特に薄膜を均質にかつ高純度で所望の基体上に成形する方法として後者の新しい方法は極めて優れている。

【0004】このうち、従来のプラズマによる化学気相蒸着法は、シリカ薄膜を形成する方法として有効であると考えられるが、この方法は極めて高温で行われるために基体へのダメージが大きく、基体が高耐熱性のものに限定される。これを回避するべく、低温プラズマで行う方法も知られているが、プラズマ発生装置並びに基体を※



(但し、 R^1 は水素原子、低級アルキル基又は低級アルコキシ基、 R^2 は低級アルキル基を示し、 n は0～4の整数を示す。)で示されるシラン化合物をガス状で供給し、大気圧グロー放電ビームプラズマによりこのシラン化合物からシリカを生成させて基体上にシリカ薄膜を形成させた場合、シリカ薄膜が密着よく種々の基体上に堆積されると共に、このシリカ薄膜がピンホールやクラック等のない均質で高品質なものであることを見出した。特に基体としてプラスチックフィルムを用い、この



2

*た大気圧グロー放電ビームプラズマに下記一般式(1)

…(1)

※真空においてプラズマ処理を行わなければならない、大規模な装置並びに多くの周辺機器を必要とすることに加えて、基体の連続処理が困難であるという不利がある。また、ゾルーゲル法ではゲルの乾燥に時間を要し、媒体の揮発時にピンホールやクラックの発生、気孔の残留があって、精密な薄膜を得ることが困難である。

【0005】一方、プラスチックフィルム表面上にシリカ薄膜を形成したシリカ蒸着プラスチックフィルムは透明で高い耐透気性と耐透湿性を備え、食品包装やその他包装材料として有用であることが知られている(米国特許第3,442,686号、特公昭53-12953号公報)。このシリカをプラスチックフィルム表面上に蒸着する方法としては誘導加熱、抵抗加熱、スパッタリング、電子ビーム加熱などの方法が採用されている。

【0006】しかしながら、プラスチックフィルムは耐熱性が低いため、その損傷を抑える目的で真空中で上記蒸着を行うことが必要であり、このため大規模な真空系など多くの周辺機器が不可欠であり、また、プラスチックフィルムの連続処理を行うことが困難である。加えて、蒸着用原料として用いられる一酸化けい素は高価なものであり、また、二酸化金属ケイ素などの原料は固体であるが故に均一性、均質性に欠けるため、安定した蒸着速度を得ることが困難であり、蒸着膜の厚さ及び品質を損なうという問題がある。

【0007】本発明は、上記事情を改善するもので、種々の基体上に大気中で均質かつ高品質なシリカ薄膜を所望の厚さにしかも短時間で堆積することができ、シリカ蒸着プラスチックフィルムを得る方法として好適なシリカ薄膜の製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、ヘリウムガス、アルゴンガス等の不活性ガスをメインガスとして発生させた大気圧グロー放電ビームプラズマに下記一般式(1)

…(1)

フィルム上に厚さ0.01～1 μ mのシリカ薄膜を形成した場合、透明性、柔軟性及びガスバリアー性の高いシリカ蒸着プラスチックフィルムが得られることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

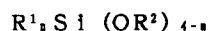
【0009】以下、本発明を更に詳しく説明すると、本発明のシリカ薄膜の製造方法は、不活性ガスをメインガスとして発生させた大気圧グロー放電ビームプラズマに下記一般式(1)

…(1)

(但し、 R^1 は水素原子、低級アルキル基又は低級アルコキシ基、 R^2 は低級アルキル基を示し、 n は0~4の整数を示す。)で示されるシラン化合物をガス状で供給して、基体上にシリカ薄膜を堆積するものである。

【0010】ここで、本発明は、大気圧グロー放電ビームプラズマによりシラン化合物からシリカ薄膜を形成するものであるが、大気圧グロー放電プラズマ装置としては鏝沼らによる特開平4-212253号、特開平4-242924号公報、Appl. Phys. Lett. 60(7), 17, Feb., 1992に開示された装置が採用され、例えば後述する図1に示す装置を使用することができる。

【0011】この場合、本発明においては、メインガスを該装置に通気し、高周波発振器に通電してプラズマを発生させ、ここに必要によりキャリアーガスに同伴させたシラン化合物蒸気を供給してプラズマ炎内で反応させ*



で示されるものを用いる。

【0015】ここで、 R^1 は水素原子、メチル基等の低級アルキル基、又は低級アルコキシ基、 R^2 は低級アルキル基であり、低級アルキル基、低級アルコキシ基としては炭素数1~4のものが好ましい。また、 n は0~4の整数である。

【0016】このシラン化合物は、ガス状で供給するので、室温でガス状のシラン化合物或いは室温で蒸気圧を持つ液体又は固体が好ましい。この場合、容易に揮発しやすい化合物がより好ましい。

【0017】このようなシラン化合物としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリメトキシシランなどが好適に用いられ、中でも蒸気圧の高いテトラメトキシシランは最も好適に用いられる。

【0018】なお、シリカ薄膜の品質を高めるには原料シラン化合物を高純度とすることが必要であり、これらシラン化合物は一般に蒸留操作によって容易に高純度化することができる。

【0019】シラン化合物ガスの供給量はプラズマトーチの形状やプラズマ炎の大きさ、メインガスの種類によって異なるが、直径5mmのプラズマ炎に対しては0.01~2sccmの範囲、好ましくは0.2~1sccmの範囲が望ましい。これより低い場合には堆積の効率が低下して生産性が劣り、高い場合にはシリカ粒子が付着し合って堆積された粗い多孔質な膜面となってくるので好ましくない場合が生じる。

【0020】シラン化合物ガスの供給方法は図1に示したようにキャリアーガスをバブリングさせながら、その温度におけるシラン化合物の蒸気圧分をプラズマ発生装置に送る方法が好適に採用される。この際、キャリアーガスの量を調節することによりシラン化合物ガスの供給量を調節することが可能である。

*るものである。更に必要に応じ、反応ガスとして水素ガスを導入して行うことができる。

【0012】高周波発振器の出力はプラズマトーチの形状やプラズマ炎の大きさ、メインガスの種類によって異なるが、直径5mmのプラズマ炎に対して約50~150Wの範囲で行うことが好ましい。これより低い場合にはプラズマが発生せず、高い場合には不経済であるばかりでなく、電極の損傷を招く場合が生じる。

【0013】本発明において、メインガスとしてはヘリウム、アルゴンが好適に用いられる。メインガスの供給量はプラズマトーチの形状やプラズマ炎の大きさ、メインガスの種類によって異なるが、直径5mmのプラズマ炎に対しては通常200~300sccmの範囲が好ましい。これより低い場合にはプラズマが発生しない場合が生じる。

【0014】一方、シラン化合物は、下記一般式(1)
... (1)

【0021】このガス状とされて大気圧グロー放電ビームプラズマ装置に供給され、プラズマ化されたガスは大気中の基体上にシリカとして堆積する。この操作は所望の厚さまで必要な時間の処理を継続するだけでよい。

【0022】シリカ薄膜の堆積速度はシラン化合物ガスの供給速度に依存するが、均質かつ緻密なシリカ薄膜を得るためには、1秒間当り50~500Å、特に100~200Å程度の速度で堆積させることが好ましい。

【0023】本発明においては、上記シラン化合物の供給と共に水素ガスを供給することが推奨される。この水素ガスの導入はシリカ薄膜をより均質かつ高品質な薄膜とする上で重要である。

【0024】水素ガスの導入量はシラン化合物の蒸気量に対して0~50倍の容量の範囲が好ましく、特に10~30倍の範囲が好ましい。水素ガスの供給を行わなくてもシリカ薄膜の製造は可能であるが、水素ガス供給量が低いと、堆積速度は増大する反面、炭素含量の増大や硬度の低下を招くので、品質上10倍以上とすることが望ましい。また、水素の供給量が多すぎると水素の添加効果が発揮されないことに加えて、プラズマ炎が不安定となるので50倍以下とすることがよい。

【0025】この場合、シリカ薄膜を形成したプラスチックフィルム等にガスバリアー性を与えるには、シリカ薄膜の酸素/ケイ素比(原子比)を1.8以下とすることが好ましく、酸素/ケイ素比が大きすぎるとガスバリアー性が低下するので、水素ガス導入量を10~20倍の範囲として酸素/ケイ素比を1.8以下とすることが推奨される。

【0026】なお、本発明においては、上述したように、キャリアーガスを用いることができる。キャリアーガスはシラン化合物ガスの供給の目的に用いられるものであり、メインガスであるヘリウム、アルゴンや反応ガスである水素ガスの他に窒素などの不活性ガスを用いる

ことも可能である。

【0027】キャリアガスの通気量はシラン化合物の蒸気圧によって異なるので、範囲の限定ができないが、シラン化合物ガス供給に必要な最低の量でよい。

【0028】本発明に従ってシリカ薄膜が堆積、形成される基体の種類は特に制限されず、例えば単結晶シリコン、アルミニウム、ステンレンス鋼などの金属基体、酸化ケイ素、アルミナ、窒化ホウ素などのセラミックス基体、黒鉛などの炭素質基体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、フェノール樹脂、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、セロファン、ポリハロゲン化ビニル、ポリハロゲン化ビニリデン、エポキシ樹脂などのプラスチックなどが挙げられる。

【0029】この場合、プラズマ処理中の基体の温度は約200℃まで上昇するので、大気中200℃以上の温度で安定なものはそのまま使用することが可能である。また、大気中200℃の温度で融解や分解、更には酸化燃焼してしまう基体、例えばポリエチレンやポリプロピレンなどは冷却を施しながら処理することが必要とされる。

【0030】本発明において基体としてプラスチックフィルムを用いてガスバリアー性フィルムを製造しようとする場合、シリカ薄膜の厚さは0.01~1μmの範囲とすることが好ましく、0.01μm未満ではガスバリアー性が発揮されず、また、1μmを越えると取扱中にクラックや剥離が発生し、このためガスバリアー性が損なわれる場合がある。

【0031】プラスチックフィルムの厚さは用途に応じて選択することができるが、シリカ蒸着プラスチックフィルムをガスバリアー性包装材料として用いる場合、可撓性が要求されるので、5~500μmの範囲とすることが好適である。

【0032】

【発明の効果】本発明による大気圧グロー放電ビームプラズマを用いたシリカ薄膜の製造方法は、大気中で基体上に堆積することが可能であるため、真空系などの大規模な装置や複雑な周辺機器を必要とせず、堆積速度も大きいので極めて高い生産性を持つという優れた特徴を有し、基体を連続処理することが可能である。また、比較的低温で堆積が可能であるため、種々広範な基体を選択することもでき、基体の耐摩耗性、耐衝撃性、耐食性、耐熱性などを付与、或いは装飾用途などにも用いることができる。特に、本発明によるシリカ薄膜は高純度シラン化合物を用いることにより、均質かつ高純度で、しかもピンホールやクラックの発生や気孔の残留などがない高品質な薄膜を製造でき、基体にダメージを与えることのない製造方法であり、高品質を要求される電子材料用途、透明性、柔軟性、ガスバリアー性を要求される包装

用プラスチックフィルムなどにも有効である。

【0033】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0034】【実施例1】図1に示す装置を使用し、シリコン単結晶基板上にシリカ薄膜を蒸着した。

【0035】まず、アノード1及びカソード2をそれぞれ備えたプラズマ発生装置3に300sccmのアルゴンガス（メインガス）をアルゴンガスボンベ4から通気させながら高周波発振器（13.56MHz）5の電源に通電して90Wに調整し、プラズマを発生させた。なお、図中6は絶縁物、7はスパーサである。

【0036】次いで、アルゴンガスボンベ8から5sccmのアルゴンガス（キャリアガス）をテトラメトキシシラン9の入ったバブラー10に通気してテトラメトキシシランの蒸気を通気すると共に、水素ガスボンベ11から5sccmの水素ガスをプラズマ発生装置3に通気した。この場合、テトラメトキシシランの蒸気の通気量は、蒸気圧から算出した結果、0.2sccmであった。

【0037】プラズマ発生装置3の先端から2mmの距離にシリコン単結晶基板12を置き、1分間保持して該基板12上にシリカ薄膜を堆積させた。堆積されたシリカ薄膜は密着性が良く、容易に剥がすことはできなかった。

【0038】このシリカ薄膜の電子顕微鏡写真（倍率20,000倍）による観察の結果を図2に示すが、この結果よりシリカ薄膜は均質かつ緻密なものであることが確認された。

【0039】シリカ薄膜の厚さは、表面粗さ計（Dektak3030）で測定したところ、0.7μmの厚さに堆積されており、堆積速度は117Å/secであった。

【0040】ここに得られたシリカ薄膜の赤外線吸収スペクトルを図3中（a）で示す。図中（b）はシリコン単結晶板を1,000℃で1時間空気酸化によって生成させたシリカ薄膜のスペクトルで、シリカ薄膜の赤外線吸収スペクトルはこれと良い一致を示している。

【0041】X線光電子分光光度法により酸素とケイ素の比、並びに炭素の含有量を測定したところ、酸素/ケイ素の比（原子比）は1.9で、ほぼシリカガラスと同等であり、炭素の含有量も0.98%と低い値を示した。

【0042】更に、シリカ薄膜の硬度を測定（超微小硬度計；島津製作所製）したところ、Corning#7059ガラスと同等の硬度を示した。

【0043】【実施例2~4】水素通気量を0,1,3sccmとした以外は実施例1と同様にしてシリカ薄膜をそれぞれシリコン単結晶基板上に堆積させた。堆積速

度、酸素／ケイ素比（原子比）並びに炭素含有量、硬度をそれぞれ測定し、図4、5、6に示す結果を得た。

【0044】これらの結果から、水素通気量の減少と共に堆積速度は増大するが、炭素含有量の増加や硬度の低下傾向が認められた。

【0045】【実施例5、6】基体に酸化ケイ素、Corning #7059ガラスを選択して、実施例1と全く同様にシリカ薄膜を堆積させた。得られたシリカ薄膜は密着性が良く、容易に剥がすことはできなかった。

【0046】【実施例7～12、比較例】表1に示すプラスチックフィルムを密着させたアルミニウム製の容器に氷水を張り、水素通気量を表1に示す量とし、実施例1と同様に10秒間保持してシリカ薄膜をプラスチック*

*フィルム上に堆積させた。得られたシリカ蒸着プラスチックフィルムは柔軟性が損なわれないものであり、また、堆積されたシリカはプラスチックフィルムとの密着性がよく、容易に剥がすことができなかった（実施例7～12）。

【0047】また、上記で得られたシリカ蒸着プラスチックフィルム及びシリカを蒸着しない未蒸着プラスチックフィルム（比較例）について真空—加圧法により、低圧側（真空側）の圧力増加を計測して酸素透過率を測定し、酸素透過係数を算出した。結果を表1に併記する。

【0048】

【表1】

	実 施 例						比較例
	7	8	9	10	11	12	
プラスチックフィルム	ポリプロピレン	ポリプロピレン	ポリプロピレン	ポリプロピレン	ポリエチレンテレフタレート	ポリカーボネート	ポリプロピレン
厚さ (μm)	50	50	50	50	25	25	50
水素通気量 (sccm)	3	0	1	5	3	3	3
ケイ素酸化物蒸着膜の厚さ (μm)	0.11	0.11	0.11	0.11	0.12	0.08	—
酸素／ケイ素比 (原子比)	1.77	2.10	1.89	1.88	1.75	1.77	—
酸素透過係数 ($\text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$)	2.1×10^{-14}	1.1×10^{-13}	5.3×10^{-14}	4.1×10^{-14}	9.8×10^{-15}	7.7×10^{-14}	1.8×10^{-10}

【図面の簡単な説明】

【図1】大気圧グロー放電ビームプラズマの発生用装置の一例を示す概略図である。

【図2】シリコン単結晶基板上に堆積されたシリカ薄膜の電子顕微鏡写真である。

【図3】シリコン単結晶基板上に堆積されたシリカ薄膜の赤外線吸収スペクトルで、(a)は実施例1で得られたシリカ薄膜、(b)はシリコン単結晶基板を空気酸化によって生成させたシリカ薄膜のスペクトルをそれぞれ示す。

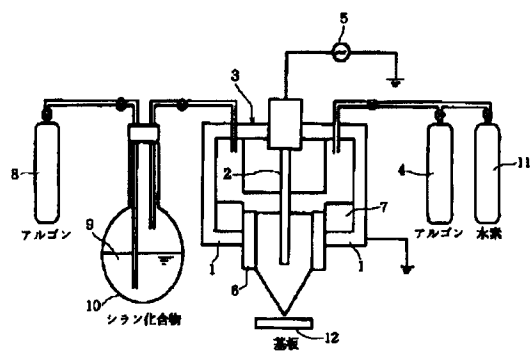
れ示す。

【図4】水素通気量と1秒間当りのシリカ薄膜の堆積量との関係を示すグラフである。

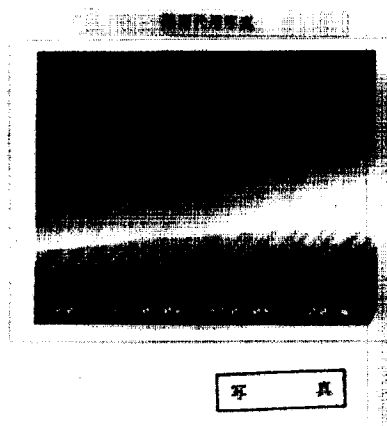
【図5】水素通気量とシリカ蒸着膜中の酸素／ケイ素比、並びに薄膜中に含有される炭素量との関係を示すグラフである。

【図6】水素通気量とシリカ薄膜のピッカース硬度との関係を示すグラフである。

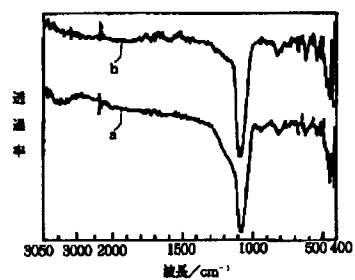
【図1】



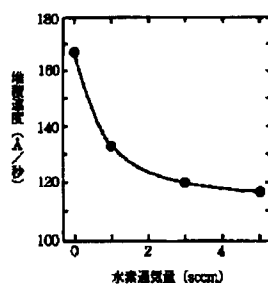
【図2】



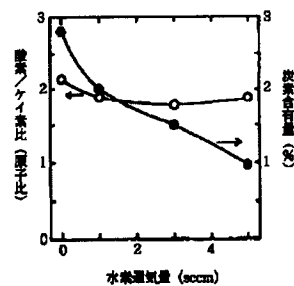
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

